

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-83572

⑬ Int. Cl.³
C 09 J 3/14
C 09 K 3/00
// C 08 F 230/02

識別記号
C E L

庁内整理番号
7102-4 J
6526-4 H
7308-4 J

⑭ 公開 昭和57年(1982)5月25日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ 速硬性ホスフェート改質嫌気組成物

州ウオーターフオード・フレン
チ・クリーク・ロード・アール
デー 1

⑯ 特 願 昭56-145389

⑰ 出 願 昭56(1981)9月14日

優先権主張 ⑱ 1980年9月15日 ⑲ 米国(US)
⑳ 187026

㉑ 発 明 者 デニス・ジェローム・ザルカ
アメリカ合衆国ペンシルバニア

㉒ 出 願 人 ロード・コーポレーション
アメリカ合衆国ペンシルバニア
州エリー・ウエスト・トウエル
フス・ストリート1635

㉓ 代 理 人 弁理士 柳田征史 外1名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

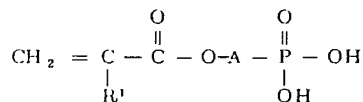
速硬性ホスフェート改質嫌気組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 少なくとも一つの末端エチレン系不飽和基を有する少なくとも一つの嫌気重合性材料、

(b) 少なくとも一つの有機ペルオキシド、

(c) 嫌気重合性材料の重量に基づいて少なくとも 0.05 重量%の、式

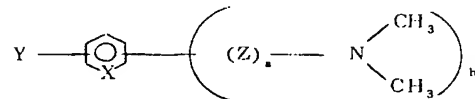


(式中、R¹は水素、ハロゲン、炭素原子数 1 乃至 8 のアルキル基および CH₂=CH- からなる群から選択され、A は -R²O- および -(R³O)_n (式中、R²は炭素原子数 1 乃至 9 の脂肪族または脂環式基を示し、R³は炭素原子数 1 乃至 7 のアルキレン基を示し、n は 2 乃至 10 の整数である) からな

る群から選択される)

て示される少なくとも一つの有機モノ有機エステル、および

(d) 嫌気重合性接着剤およびシーラント組成物の全量に基づいて少なくとも 0.01 重量%の、式



(式中、Z はメチレンを示し、X は炭素または窒素原子を示し、Y は水素、ヒドロキシ、アミノ、炭素原子数 1 乃至 8 のアルキルおよび炭素原子数 1 乃至 8 のアルコキシからなる群から選択され、a は零または 1 であり、b は 1 または 2 である)

て示される少なくとも一つの第三アミンを含むことを特徴とする嫌気接着剤およびシーラント組成物。

(2) 前記の第三アミンの量が 0.01 乃至 10 重量%の範囲であることを特徴とする特許

請求の範囲第1項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (3) 前記の磷酸有機エステルが2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (4) 前記の第三アミンがN、N-ジメチルアニリンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (5) 前記の磷酸有機エステルが2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (6) (A)第一液が

(a)少なくとも一つの末端エチレン系不飽和基を有する少なくとも一つの嫌気重合性材料、

(b)少なくとも一つの有機ペルオキシド、および

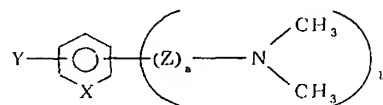
からなる群から選択され、Aは $-R^2O-$ および $-R^3O-$ 。(式中、 R^2 は炭素原子数1乃至9の脂肪族または脂環式基を示し、 R^3 は炭素原子数1乃至7のアルキレン基を示し、nは2乃至10の整数である)からなる群から選択される)

にて示される少なくとも一つの磷酸モノ有機エステルを含み、この磷酸有機エステルが、前記の第一液中に存在する嫌気重合性材料の重量に基づいて少なくとも0.05重量%の量にて存在することを特徴とする二液性嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (7) 前記の第三アミンの量が0.01乃至10重量%の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (8) 前記の磷酸有機エステルが2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

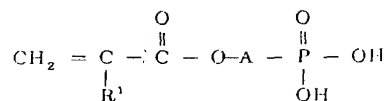
(c)嫌気重合性接着剤およびシーラント組成物の全量に基づいて少なくとも0.01重量%の、式



(式中、Zはメチレンを示し、Xは炭素または窒素原子を示し、Yは水素、ヒドロキシ、アミノ、炭素原子数1乃至8のアルキルおよび炭素原子数1乃至8のアルコキシからなる群から選択され、aは零または1であり、bは1または2である)

にて示される少なくとも一つの第三アミンを含み、そして

(d)第二液が、式



(式中、 R^1 は水素、ハロゲン、炭素原子数1乃至8のアルキル基および $CH_2=CH-$

- (9) 前記の第三アミンがN、N-ジメチルアニリンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (10) 前記の磷酸有機エステルが2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (11) 前記の磷酸有機エステルの量が0.05乃至20重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

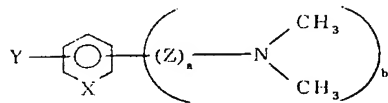
- (12) 前記の磷酸有機エステルが2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (13) 前記の第三アミンがN、N-ジメチルアニリンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (14) 前記の磷酸有機エステルが2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第13項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。
- (15) 前記の第三アミンの量が0.01乃至10重量%の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。
- (16) 前記の磷酸有機エステルが2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第15項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。
- (17) 前記の第三アミンがN,N-ジメチルアニリンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第15項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。
- (18) 前記の磷酸有機エステルが2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第17項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

機エステルを含み、そして

(19) 第二液が、式



(式中、Zはメチレンを示し、Xは炭素または窒素原子を示し、Yは水素、ヒドロキシ、アミノ、炭素原子数1乃至8のアルキルおよび炭素原子数1乃至8のアルコキシからなる群から選択され、aは零または1であり、bは1または2である)

にて示される少なくとも一つの第三アミンを含み、この第三アミンが、前記の第一液の全量に基づいて少なくとも0.01重量%の量にて存在することを特徴とする二液性嫌気接着剤およびシーラント組成物。

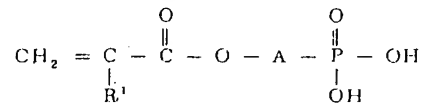
- (20) 前記の第三アミンがN,N-ジメチルアニリンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第19項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

(19) (A) 第一液が

(a) 少なくとも一つの末端エチレン系不飽和基を有する少なくとも一つの嫌気重合性材料、

(b) 少なくとも一つの有機ペルオキッド、および

(c) 嫌気重合性材料の重量に基づいて少なくとも0.05重量%の、式



(式中、R¹は水素、ハロゲン、炭素原子数1乃至8のアルキル基およびCH₂=CH-からなる群から選択され、Aは-R²O-および-R³O- (式中、R²は炭素原子数1乃至9の脂肪族または脂環式基を示し、R³は炭素原子数1乃至7のアルキレン基を示し、nは2乃至10の整数である) からなる群から選択される)

にて示される少なくとも一つの磷酸モノ有

- (21) 前記の磷酸有機エステルが2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第19項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (22) 前記のアミンがN,N-ジメチルアニリンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第21項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (23) 前記の第三アミンの量が0.01乃至10重量%の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第19項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (24) 前記の第三アミンがN,N-ジメチルアニリンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第23項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (25) 前記の磷酸有機エステルが2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第23項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (25) 前記の第三アミンがN, N-ジメチルアニリンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第25項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。
- (27) 前記の磷酸有機エステルが0.05乃至20重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第19項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。
- (28) 前記の第三アミンがN, N-ジメチルアニリンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第27項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。
- (29) 前記の磷酸有機エステルが2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第27項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。
- (30) 前記の第三アミンがN, N-ジメチルアニリンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第29項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

- (31) 前記の磷酸有機エステルが0.05乃至20重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第23項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。
- (32) 前記の第三アミンがN, N-ジメチルアニリンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第31項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。
- (33) 前記の磷酸有機エステルが2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートを含むことを特徴とする特許請求の範囲第31項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。
- (34) 前記の第三アミンがN, N-ジメチルアニリンを含むことを特徴とする特許請求の範囲第33項記載の嫌気接着剤およびシーラント組成物。

3. 発明の詳細な説明

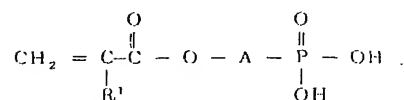
本発明は、重合性組成物に関し、さらに詳細には、嫌気接着剤およびシーラント組成物、特に有機ホスフェートエステルを含むこのような組成物に関する。

嫌気接着剤およびシーラント組成物は、周知のものである。代表的には、嫌気性接着剤およびシーラント組成物は、酸素によつて抑制される重合機構により硬化する予備触媒添加された重合性材料を含む。これらの重合性材料としては、モノマー、ポリマーおよびモノマーとポリマーとの混合物も含まれる。このような嫌気組成物は、酸素と適切に接触している間は未重合状態のままであり、酸素が除かれると自然に硬化して固体になる。嫌気接着剤およびシーラント組成物は、ねじ込組立体をロックしたり、多孔質およびつば付組立体を封止したり、円筒状組立体および構造物接着を強化するのに特に有用である。

輸送したり貯蔵できそして金属部品への適

用後ある時間以内に硬化できるような嫌気組成物が最初に開発されてから、嫌気材料の性能特性を改善するための有意義な研究開発の努力がなされてきており、今もなお続けられている。嫌気接着剤の分野における価値ある開発の一つとして、米国特許第4,044,044号には、嫌気接着剤およびシーラント組成物にある種の有機燐エステルを添加すると、嫌気組成物の接着強度が有意的に増すことが記されている。有機燐エステルを添加すると、接着力の改善に有効ではあるが、硬化時間が有意的に増し、その上100℃より高い硬化温度を必要とする。これらの負の効果は、その他の点では望ましい開発技術を工業的に用いるのに非常に有害である。

今や、一般式



(式中、R¹は水素、ハロゲン、炭素原子数1

乃至8、好ましくは1乃至4のアルキル基、および $\text{CH}_2=\text{CH}-$ からなる群から選択され、Aは基 $-\text{R}^2\text{O}-$ および $-(\text{R}^3\text{O})_n-$ (式中、 R^2 は炭素原子数1乃至9、好ましくは2乃至6の脂肪族または脂環式基を示し、 R^3 は炭素原子数1乃至7、好ましくは2乃至4のアルキレン基を示し、 n は2乃至10の整数である)から選択される)

に対応する有機リンエステルを含む嫌気接着剤およびシーラント組成物を硬化するのに要する時間は、意外なことに、後記のある種の第三アミンを組成物中に組込むことによつて有意的に短時間になることが判つた。本発明によつて第三アミンを組込むと、硬化所要時間が有意的に短くなる他に、硬化温度も有意的に下げることができる。第三アミンは嫌気接着剤およびシーラント組成物用の既知の促進剤ではあるが、本発明において用いられる特定の第三アミンだけが、本明細書に記載される有機リンエステルを含む嫌気接着剤および

シーラント組成物を促進するのに有効であることを考えると、本発明による発見は特に意外である。

さらに詳細には、本発明は少なくとも一つの末端エチレン系不飽和基を有する嫌気重合性材料、この嫌気重合性材料用の重合開始剤、少なくとも一つのリン酸モノ有機エステルおよび少なくとも一つの第三ジアルキルアミンを含む嫌気接着剤およびシーラント組成物を提供する。

本発明は、前記のような組成物全てを包含し、また嫌気重合性エチレン系不飽和材料、重合開始剤およびリン酸のモノ有機エステルを第一液として用い第三アミンを第二液として用いる二液性嫌気接着剤およびシーラント組成物、および嫌気重合性エチレン系不飽和材料、重合開始剤および第三アミンを第一液として用いリン酸のモノ有機エステルを第二液として用いる前記のような二液性嫌気組成物をも包含する。これらの二液性組成物の場合に

は、第二液は最も普通には、第一液を適用する前に表面下塗剤として用いられる。但し、必要ならば使用直前に第二液を第一液と混合することもできる。

本発明を実施する際には、実質的に既知の嫌気重合性材料のいずれをも使用できる。代表的には、嫌気重合性材料は、水状液体乃至粘度グリースの範囲の稠度を示し、酸素の存在下で安定であり、酸素の不在下ではペルオキシ化合物により開始される遊離基機構を通じて重合する。これらの材料はまた、モノマーまたはポリマー、またはモノマーとポリマーのいずれかまたは両方の混合物であつてよく、そして一つの特徴として少なくとも一つ、好ましくは少なくとも二つの末端エチレン系不飽和基を有する。重合性ポリアクリレート(少なくとも二つのアクリルまたは置換アクリル部分を有したもの)モノマーおよびポリマーが特に有用である。特に、エステルの非アクリレート部分がヒドロキシル基またはア

ミノ基を含み、または潜在的架橋化のための側鎖として作用する他の反応性置換基を含むならば、モノアクリレートエステルをも使用できる。

本発明に用い得る適切な嫌気重合性材料の代表例としては、次の材料が挙げられる：

(I) 少なくとも2モルのアクリル酸および置換アクリル酸と、少なくとも二つのヒドロキシル基を有する適切なアルコールとの反応生成物を含むポリアクリレート、例えばジトリートおよびテトラエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジ(ペンタメチレングリコール)ジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(クロロアクリレート)、ジグリセロールジアクリレート、ジグリセロールテトラメタクリレート、テトラメチレンジメタクリレート、エチレンジメタクリレート、テト

ラメチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートおよびトリメチロールプロパントリアクリレート。

(III) 少なくとも2モルのアクリル酸および置換アクリル酸とジールおよびトリアルキロールアミンとの反応生成物を含むポリアクリレート。

(III) 脂肪族および芳香族の酸例えばアジピン酸、セバシン酸、二量体脂肪酸、フタル酸、イソフタル酸、およびテレフタル酸を、少なくとも二つのヒドロキシ基を有する過剰量の一つまたはそれ以上のポリオール例えばグリセロール、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコールおよびポリエチレングリコールと縮合させることによつて得られるヒドロキシル含有飽和ポリエステルと、アクリル酸および置換アクリル酸との反応生成物。

(IV) アクリル酸および置換アクリル酸のモノ

エステル、即ち単一のアクリレートまたは置換アクリレート基を含むエステル、特に非アクリレート部分が不安定水素、複素環、ヒドロキシ、アミノ、シアノおよびハロゲン極性基からなる群から選択される単一の極性基を有しているようなエステル。代表的なモノエステルとしてはシクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、1-ブチルアミノエチルメタクリレート、シアノエチルアクリレートおよびクロロエチルメタクリレートが挙げられる。

(V) 非アクリレート部分に活性水素を含む過剰量のアクリルおよび置換アクリルエステルと、イソシアネート官能性プレポリマーを含めた有機ポリイソシアネートとの反応生成物。好ましくは、活性水素はヒドロキシ、第一アミンまたは第二アミンの水素である。

代表的なアクリルおよび置換アクリルエステルとしては、例えばヒドロキシエチルメタクリレート、シアノエチルアクリレート、1-ブチルアミノエチルメタクリレートおよびグリシジルメタクリレートが挙げられる。代表的なポリイソシアネートとしては例えばトルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、2-クロロプロパンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、3-(ジメチルアミノ)-ペンタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート-1,4およびトランス-ビニレンジイソシアネートが挙げられる。他の有用なポリイソシアネートとしては、過剰量の少なくとも一つのポリイソシアネート例えば前記に例示されるものを、末端第一および第二アミン基含有ポリ

アミンまたは多価アルコール例えばグリセロール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,5-ペンタンジオール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ポリエーテルおよびヒドロキシ官能性ポリエステルと反応させることによつて得られるイソシアネート官能性プレポリマーが挙げられる。

(VI) アクリル酸および置換アクリル酸とエポキシ化合物およびヒドロキシ官能性ポリカーボネートとの反応生成物。モノマーおよびポリマー材料を含めた嫌気重合性材料については、米国特許第2,895,950号、第3,041,322号、第3,043,820号、第3,046,262号、第3,203,941号、第3,218,305号、第3,300,547号、第3,425,988号、第3,457,212号、第3,625,930号、第4,007,323号、第4,018,851号、第4,107,386号、および仏国特許第1,581,361号に記載されている。

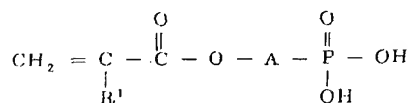
嫌気重合性材料は勿論組合せて使用するこ

ともできる。このような嫌気重合性材料の多く、特にポリマー型のものの多くは、非常に粘性であり、それらを低粘度嫌気重合性材料と混合するのが得策である。

嫌気接着剤およびシーラント組成物と共に用いられている既知の重合開始剤の実質的に全てを、本発明の実施の際に使用できる。より一層幅広く用いられているものとしては、有機ペルオキシド、特に炭素原子数18までの炭化水素から誘導されたヒドロペルオキシドおよび80℃乃至140℃の温度にて10時間の半減期を有するペルオキシドが挙げられ、有機ヒドロペルオキシドが現在のところ好ましい。代表的な有機ペルオキシドとしては、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、1-ブチルヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンヒドロペルオキシド、ジイソプロピ

ルベンゼンヒドロペルオキシド、1-ブチルペルベンゾエート、ジ-1-ブチルジペルオキシフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス-(1-ブチルペルオキシ)-ヘキサン、ビス-(1-ヒドロキシシクロヘキシル)ペルオキシド、1-ブチルペルオキシアセテート、2,5-ジメチル-ヘキシル-2,5-ジ-(ペルオキシベンゾエート)、1-ブチルペルオキシ-イソプロピルカーボネート、n-ブチル-4,4-ビス-(1-ブチルペルオキシ)バレレート、2,2-ビス(1-ブチルペルオキシ)-ブタンおよびジ-1-ブチルペルオキシドが挙げられる。嫌気組成物のための他の既知の開始剤、例えばn-ドデシルメルカプタンと0-スルホベンゾイックイミドとの混合物をも使用できる。いずれの重合開始剤も、代表的には、嫌気重合性材料の全量に基づいて0.01乃至20重量%、好ましくは0.1乃至10重量%の量にて用いられる。

本発明の実施の際に用いられる有機磷化合物は特性式

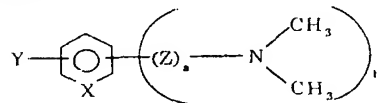


(式中、R¹は水素、ハロゲン、炭素原子数1乃至8、好ましくは1乃至4のアルキル基、およびCH₂=CH-からなる群から選択され、Aは-R²O-および-R³O-_n(式中、R²は炭素原子数1乃至9、好ましくは2乃至6の脂肪族または脂環式基を示し、R³は炭素原子数1乃至7、好ましくは2乃至4のアルキレン基を示し、nは2乃至10の整数である)からなる群から選択される)

にて示される。代表的な有機磷化合物としては例えば2-メタクリロイルオキシエチルホスフエート、2-アクリロイルオキシエチルホスフエート、メチル-(2-メタクリロイルオキシエチル)ホスフエート、エチルメタクリロイルオキシエチルホスフエート、エチ

ルアクリロイルオキシエチルホスフエート、メチルアクリロイルオキシエチルホスフエートおよびエチルアクリロイルオキシエチルホスフエートが挙げられる。有機磷化合物は、嫌気重合性材料の全量に基づいて0.05乃至20、好ましくは0.1乃至10重量%の濃度にて存在する。

本発明による嫌気シーラントおよび接着剤を形成するには、本明細書に記載の個々の嫌気重合性材料、開始剤または有機磷化合物または各々の混合物の実質的にいずれをも使用できるが、本発明の重要な特徴は、これらの嫌気接着剤およびシーラント組成物が一般式



(式中、Zはメチレンを示し、Xは炭素または窒素原子を示し、Yは水素、ヒドロキシ、アミノ、炭素原子数1乃至8、好ましくは1乃至4のアルキル、および炭素原子数1乃至

8、好ましくは1乃至4のアルコキシからなる群から選択され、 a は零または1であり、 b は1または2である。)にて示される少なくとも一つのジメチルアリアルアミンを含むことである。このような第三ジメチルアリアルアミンの例としてはN、N-ジメチルアニリン、N、N-ジメチルアミノメチルフェノール、N、N-ジメチルp-トリイジンおよびN、N-ジメチルアミノピリジンが挙げられる。ジメチルアリアルアミン化合物は、嫌気重合性材料および有機燐化合物の全重量に基づいて0.01乃至10、好ましくは0.5乃至5重量%の濃度にて用いられる。

必要とされる嫌気重合性材料開始剤、有機燐化合物およびジメチルアリアルアミンに加えて、嫌気接着剤およびシーラント組成物はまた任意的には、このような組成物中に慣用的に用いられる添加剤例えば促進剤、重合抑制剤、増粘剤、可塑剤、染料等を含んでもよく、これら

て成分を単に混合することによつて単一包装系として製造できる。代りに、ジメチルアリアルアミンまたは有機燐化合物を単一包装とし、他の全ての成分を混合して第二包装とする二包装系として、これらの組成物を製造することもでき、この方が好ましい。全般的に、有機燐化合物を組成物の残りの成分と別にするのが好ましい。

単一包装系として用いる場合には、接着すべき表面間に少量の組成物を導入し、その後表面を接触させて空気または酸素を排除する。二包装系として用いる場合には、使用時に二つの液体を混合して単一組成物を形成できる。代りに、ジメチルアリアルアミンまたは有機燐化合物を含む液を下塗剤として、表面の少なくとも一方に適用し、主要接着剤またはシーラント素材を含む液を、所望のように、下塗りした方または下塗りしない方の表面上塗剤として適用できる。

本発明の組成物は非ガラス質で非多孔質の

特開昭57- 83572 (公)

は先行技術において通常用いられるような濃度にて使用され得る。代表的な促進剤としては、芳香族ヒドラジン、本明細書に記載のジメチルアリアルアミン以外の第三アミン、フェロセン化合物、カルボン酸ヒドラヒドラジド、N、N-ジアルキルヒドラジン、カルボン酸スルフィミド、メルカプタン、遷移金属塩、スルホニルヒドラゾン、有機ジスルホンアミド、および有機スルホン酸ヒドラジドが挙げられる。本明細書に記載のジメチルアリアルアミンは、本明細書に記載の有機燐化合物を含まない嫌気組成物の硬化における促進剤としてのトリエチルアミンのような第三アミンと同等のものとして既に開示されているが、しかしジメチルアリアルアミン以外の第三アミンは、このような有機燐化合物を含む嫌気組成物のための促進剤としては全般に有効ではないから、本発明による発見は特に意外である。

本発明の嫌気および封止組成物は、室温に

材料、例えば金属を処理するのに特に適切である。

本発明の好適な具体例としての下記の例により本発明をさらに説明する。

例

表Iに示す組成の重合性嫌気配合物を調製した。表Iにおいて特に記載なければ濃度は全て重量部である。これらの配合物を用いて銅(溶剤でふいた1010冷間圧延銅)またはアルミニウム(溶剤でふいた2024-T3アルミニウム)重ね片を一緒に接着し、銅-銅およびアルミニウム-アルミニウム接着を実施した。接着面積は65平方cmであり、管理されないグルーラインは約0.02乃至0.05mmであつた。インストロン試験機を用い接着剤業界で通常用いられる引張剪断試験(ASTM D-1000-72)を実施してこれらの重ね片を引き離した。表I中の「取扱時間」は、重ね片の一方を操作することにより、即ちそれに触れることにより、接着組立体を

一併に動かすことができる程度まで重合が進行するのに要した時間である。

表 1 から判るように、磷酸のモノ有機エステルを含まない嫌気重合性配合物（表 1 の組成物 1, 5 および 9）は、室温で硬化するのに最低 2 時間要し、3 日間で硬化できない場合もあつた。ホスフエートエステルを添加した場合には、さらに室温硬化が遅くなり、接着が生じた場合でも最低 3 日の硬化時間を要した（表 1 の組成物 3, 7 および 11）。表 1 の組成物 2, 6 および 10 のデータから判るように、ジメチルアリールアミン化合物を添加すると、意外にも接着剤の硬化が有意的に進行し、組成物 1 および 2 の場合には室温での硬化と不硬化との差が生じた。組成物 4, 8 および 12 と組成物 3, 7 および 11 とを比較すると、ジメチルアリールアミン化合物の添加によりホスフエートエステルの遅延効果が克服されることが明らかに示された。各々の場合において、ジメチルアリールアミン

化合物を含む嫌気重合性組成物は室温にて、第三ジメチルアリールアミン化合物を含まない同一組成物よりも有意的に一層急速に硬化した。

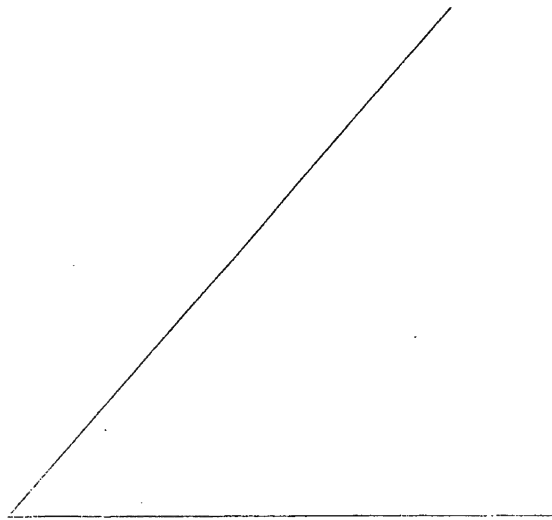


表 1
嫌気接着剤の硬化時間を減少させるためのジメチルアリールアミン使用の有効性

組 成 物 番 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
トリノチロールプロパントリメタクリレート	100	100	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	—	—	—	—	100	100	100	100	—	—	—	—
テトラメチレングリコールジメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100	100
2-ヒドロキシエチルメタクリレート 酸ホスフエート	—	—	0.4	0.4	—	—	0.4	0.4	—	—	0.4	0.4
クノンヒドロペルオキシド	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
0-スルホベンゾイソクイミド	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
トリエチルアミン	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
N,N-ジメチルアニリン	—	2	—	2	—	2	—	2	—	2	—	2
取扱い時間 ⁽¹⁾ (分)												
1010 CRS ⁽²⁾	*	30	*	60	120	30	3d	30	120	30	3d	45
2024-T3 Al ⁽²⁾	*	45	*	180	120	30	*	30	3d	45	*	300
剪断強さ ⁽³⁾ (MPa)												
1010 CRS	0	2.2	0	2.6	5.3	7.0	0.6	6.6	3.0	0	2.9	3.0
2024-T3 Al	0	1.0	0	0.4	2.8	2.6	0	3.4	1.0	0.1	0	0

(1) 3dは取扱ひ強度を生ずのに3日を要したことを示す。他の時間は全て分である。

* は、3日間で硬化しなかつたことを示す。

(2) 溶剤でふいた1010冷間圧延鋼または溶剤でふいた2024-T3アルカッド(Alcad)アルミニウム。

(3) ASTM D 1002-72グルーライン厚さは管理しなかつたが、しかし約0.02乃至0.05mmであつた。

(白 発) 手 続 補 正 書

特開昭57- 83572 (10)

昭和56年12月1日

特許庁長官様

1. 事件の表示

昭和56年特許願第145389号

2. 発明の名称

速硬性ホスフェート改質嫌気組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 エリー
ウェスト トウエルフス ストリート1635

名 称 ロード コーポレーション
(氏 名)

4. 代 理 人

〒106 東京都港区六本木5-2-1
ほうらいやビル702号 電話(479)2367
(7318) 弁理士 柳 田 征 史

5. 補正命令の日付

なし

6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象

願書、明細書、委任状および優先権証明書

8. 補正の内容

- (1) 願書を添付のように訂正します。
- (2) 手書き明細書をタイプ浄書に補正します。
- (3) 委任状を補充します。(内容に変更なし)
- (4) 優先権証明書を補充します。

9. 添付書類

- (1) 訂正願書 正副; 各1通
- (2) タイプ浄書明細書 1通
- (3) 委任状および同訳文 各1通
- (4) 優先権証明書および同訳文 各1通